

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н.
КАРАЗІНА
ННІ «ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ»
КАФЕДРА МАТЕРІАЛІВ РЕАКТОРОБУДУВАННЯ ТА ФІЗИЧНИХ
ТЕХНОЛОГІЙ

Пояснювальна записка

до дипломної роботи
БАКАЛАВРА
на тему:

Дослідження впливу дисперсності порошків на механічні властивості
консолідованного карбиду бору

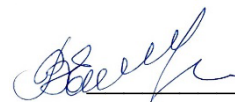
Research of the influence of powder dispersion on the mechanical properties
of consolidated boron carbide

Виконав: студент 4 курсу навчання
за ОПП бакалавр спеціальності 105 Прикладна
фізика та наноматеріали освітня програма:
«Прикладна фізика»

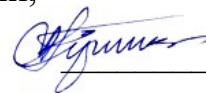
ЛИТВИНЕНКО Максим Володимирович



Керівник к.т.н., доц. Чишкала В.О.



Рецензент к.ф.-м.н., ст.н.с. кафедри медичної
фізики та біомедичних нанотехнологій,
ННІ «ФТФ» Гірник С.А.



Харків – 2024 рік

АНОТАЦІЯ

Мета роботи присвячена дослідженню процесу електроконсолідації нанопорошків карбіду бору для отримання компактних зразків кераміки у якості інструментальних матеріалів з високими значеннями твердості та тріщиностійкості, а відповідно і зносостійкості. Встановлено, що для отримання максимальної густини карбіду бору необхідна температура електроконсолідації 2000 °С та час витримки від 5 до 10 хвилин. Отримані високі значення твердості та коефіцієнту тріщиностійкості дозволяють очікувати ще більш вагомні показники механічних властивостей виробів з карбіду бору. При дослідженні мікроструктури кераміки було виявлено тонку структуру з ультрадисперсними зернами і поодинокими порами. Виявлено також присутність кисню до 1,5 мас.%, який у вигляді оксиду бору зосереджений на межах зерен і негативно впливає на механічні характеристики кераміки. Порівняння параметрів зносостійкості отриманих зразків і кращих зразків, отриманих іншими дослідниками, показало перспективність застосування електроконсолідації при компактуванні нанопорошків карбіду бору. Для інструментального призначення необхідні тверді матеріали з високою пружністю та коефіцієнту тріщиностійкості $K_{Ic} > 8$. Для поліпшення механічних властивостей отриманої кераміки з карбіду бору необхідно застосувати домішки, які зменшують вміст оксиду бору на межах зерен карбіду бору та тверді домішки, які викликають дисперсійне твердіння за рахунок зменшення розміру зерен композиту, а також застосувати високошвидкісну консолідацію з накладанням механічних коливань (такі можливості у обладнання є) для прискореного перегрупування наночасток сумішей у процесі консолідації і отримання високої густини композиту, близької до теоретичної.

ABSTRACT

The aim of this work is devoted to the study of the process of electroconsolidation of boron carbide nanopowders to obtain compact ceramic samples as tool materials with high values of hardness and crack resistance, and, accordingly, wear resistance. It has been established that to obtain the maximum density of boron carbide, an electroconsolidation temperature of 2000 °C and a holding time of 5 to 10 minutes are required. The obtained high values of hardness and crack resistance allow us to expect even more significant indicators of the mechanical properties of boron carbide products. The study of the microstructure of the ceramics revealed a fine structure with ultrafine grains and single pores. The presence of oxygen up to 1.5 wt. %, which in the form of boron oxide is concentrated at the grain boundaries and negatively affects the mechanical characteristics of the ceramic. Comparison of the wear resistance parameters of the obtained samples and the best samples obtained by other researchers showed the prospects of using electroconsolidation in compacting boron carbide nanopowders. Solid materials with high elasticity and a crack resistance coefficient $K_{IC} > 8$ are required for tooling purposes. To improve the mechanical properties of the obtained boron carbide ceramics, it is necessary to use impurities that reduce the content of boron oxide at the boundaries of boron carbide grains and solid impurities that cause dispersion hardening by reducing the grain size of the composite, as well as to apply high-speed consolidation with the imposition of mechanical.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1 Властивості карбіду бора та його застосування.....	6
1.2 Методи отримання мікро- та нанопорошків.....	12
1.3 Методи консолідації карбіду бору без тиску	17
1.4 Методи отримання карбіду бору під тиском.....	18
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	21
2.1 Матеріали, методики, обладнання	21
2.2 Отриманні результати та обговорення	26
ВИСНОВКИ.....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	33

ВСТУП

Карбід бору є широко використовуваним матеріалом у процесах механічної обробки, радіоелектронної, військової та інших галузях промисловості у зв'язку з унікальними властивостями, такими як висока твердість, хімічна інертність, низька густина, висока температура плавлення, висока температурна стабільність, хороші термоелектричні характеристики, міцність при високих температурах, напівпровідникові показники, здатність поглинати теплові нейтрони.

Однак головною проблемою при отриманні карбіду бору й досі є актуальним врахування різноманіття складних фізико-хімічних процесів, що протікають при його отриманні.

Так, на властивості карбіду бору впливають багато факторів. Серед них впливовими є не лише методи отримання самого карбіду бору, а й методи отримання сировини, а саме мікро- та нанопорошку, з якого потім виготовляють карбід бору.

У зв'язку з цим актуальним є проведення критичного аналізу літературних джерел, що пов'язані з усіма етапами отримання цього унікального і перспективного матеріалу. На основі отриманих знань визначити напрямок наукової роботи щодо проведення експериментальних досліджень з отримання карбіду бору та дослідження його фізичних властивостей з метою визначення впливу якості вихідної сировини (порошку) на кінцевий продукт (карбід бору), а також удосконалення методів отримання шляхом вибору температурних режимів.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Властивості карбіду бору та його застосування

Карбід бору – унікальний матеріал, що поєднує високі механічні властивості (модуль пружності 450 ГПа, мікротвердість 49 ГПа), низьку густину та малий коефіцієнт теплового розширення $4,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Він також характеризується високою зносостійкістю. Завдяки цим якостям, матеріали на основі карбіду бору застосовуються як футерувальні елементи для захисту млинів, абразивних матеріалів, броньових пластин та інших виробів.[1]

Карбід бору B_4C (B_{12}C_3) являє собою з'єднання бору та вуглецю. Це чорні блискучі кристали із щільністю $2,52 \text{ г/см}^3$ [2]. Карбід бору відрізняється високою хімічною стійкістю в агресивних середовищах: не взаємодіє з кислотами, але руйнується лугами. Цей матеріал є високоабразивним, тугоплавким і стійким до температури 1000°C [1].

Властивості карбіду бору вивчаються вже довгий час, і є безліч методів його отримання. Найбільш поширені варіанти діаграм стану системи В - С представлені на рис. 1.1 [3].

На рис. 1.1, а показана діаграма стану з широкою областю гомогенності в інтервалі від ~ 9 до ~ 24 ат.% С. Ця діаграма є узагальненням численних досліджень, включаючи уточнення складу карбіду бору з максимальним вмістом вуглецю і складу, що конгруентно плавиться [4].

У другому варіанті діаграми стану системи В – С (рис. 1.1, б) передбачається наявність фази $\text{B}_{13}\text{C}_{2\pm x}$ з вузькою областю гомогенності до $\sim 800^\circ\text{C}$ та існування надстехіометричних складів при більш високих температурах, а також інших борокарбідних фаз (від B_{51}C до B_{13}C_3).

Згідно з розрахунковою діаграмою В – С, ромбедрична модифікація карбіду бору з широкою областю гомогенності (~ 9 до ~ 24 ат.% С) існує тільки при високих температурах. При температурі нижче 600 K відбувається перитектичний розпад, у результаті якого утворюється моноклінна модифікація B_4C із вузькою областю гомогенності [4].

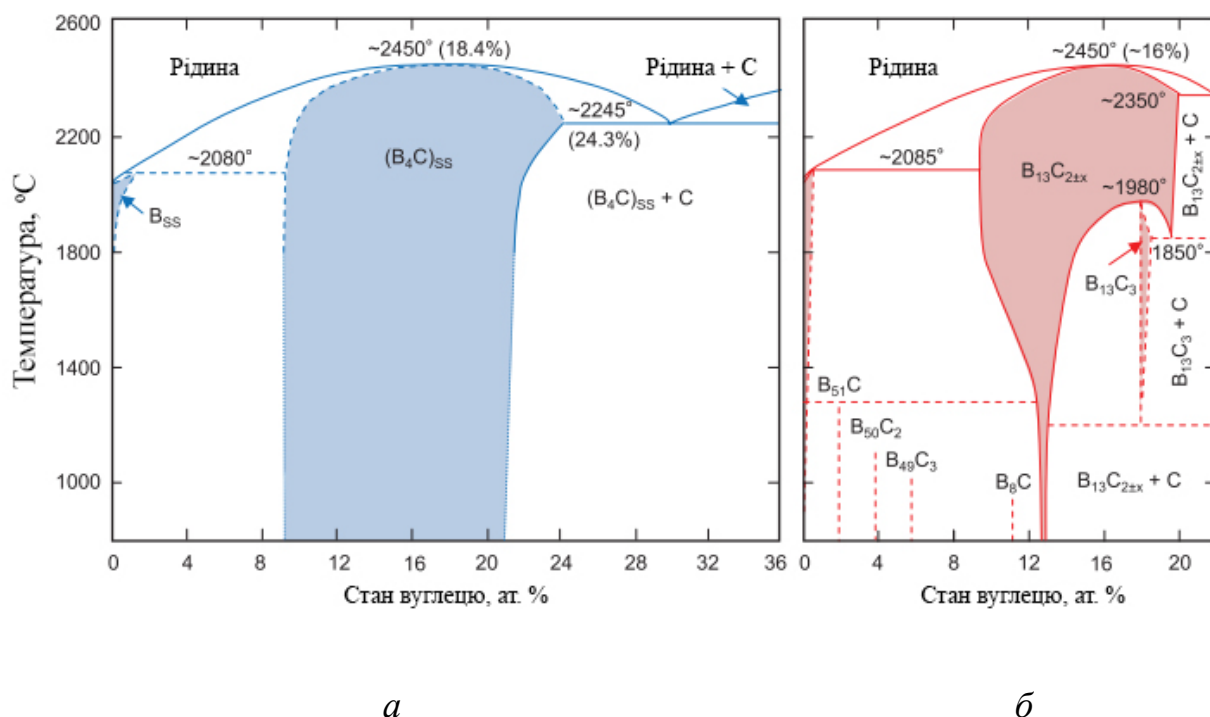


Рисунок 1.1 – Діаграма стану системи В-С [3]

Карбід бору складається з ікосаедричних кластерів, з'єднаних між собою ковалентними зв'язками та триатомними міжікосаедричними ланцюгами. Передбачається, що варіювання концентрації структурних вакансій у галузі гомогенності – один із головних факторів, що визначають зміну фізико-хімічних властивостей у цій галузі. В залежності від складу вуглецю змінюються твердість, період решітки, тепло- та електропровідність, а також термоелектричні характеристики [3].

В основі кристалічної структури карбіду бору лежить ікосаедричний підкомірка бору. Шість атомів, що знаходяться в ромбоедричних кутах, пов'язані із зовнішніми ікосаедрами, а атоми «екваторіальних» вузлів ікосаедрів поєднані з кінцевими атомами, розташованими вздовж просторової діагоналі ромбоєдра, що показано на рис. 2.2 [2].

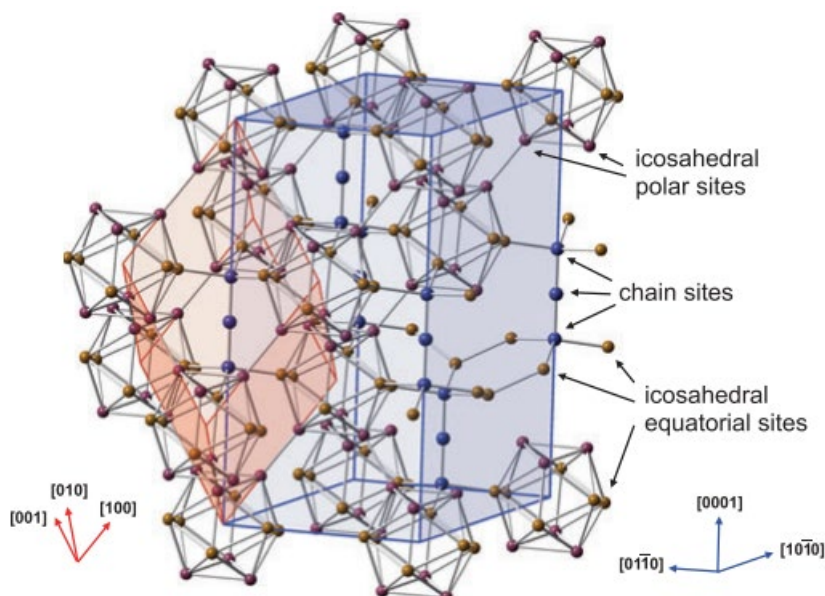


Рисунок 2.2 – Кристалічна гратка B_4C [3]

Розглянемо основні властивості карбіду бору, температура плавлення карбіду бору становить близько $2450\text{ }^{\circ}\text{C}$, густина карбіду бору лінійно зростає із збільшенням вмісту вуглецю в межах області гомогенності фази. Виміряна густина для B_4C становить $2,52\text{ г/см}^3$, для $B_{13}C_2$ – $2,49\text{ г/см}^3$, для $B_{10.4}C$ – $2,47\text{ г/см}^3$. Коефіцієнт теплового розширення (КТР) карбіду бору становить $\alpha = 5,73 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ($300 - 1970\text{ K}$) [2].

Карбід бору є одним із найтвердіших матеріалів (третій після алмазу та кубічного BN), його твердість становить $H_V \approx 35\text{ ГПа}$. Мікротвердість карбіду бору лінійно зростає із збільшенням вмісту вуглецю в ділянці гомогенності фази. Наприклад, $HK_{200g} = 2910 \pm 90\text{ кг/мм}^2$ для $10,6\text{ ат.\% C}$ і $3770 \pm 80\text{ кг/мм}^2$ для $20,0\text{ ат.\% C}$. За наявності вільного вуглецю твердість карбіду бору зменшується [3].

Завдяки високій твердості та міцності карбід бору поступається в абразивному опорі тільки алмазу; у довільних одиницях абразивний опір алмазу становить $0,613$, тоді як у карбіду бору – $0,4-0,422$ [3].

Механічні властивості карбіду бору досліджувалися багатьма авторами. Модуль Юнга становить $320-480\text{ ГПа}$, модуль зсуву – $130-200\text{ ГПа}$, значення

модулів зростають зі збільшенням вмісту вуглецю. Межа міцності карбіду бору становить 300-500 МПа. Коефіцієнт в'язкості руйнування K_{1C} становить 3,0-4,0 МПа·м^{1/2} [5].

Карбід бору є одним із найінертніших сполук. Він стійкий до дії мінеральних кислот та лугів. При температурах вище 1000 °С він реагує з хлором та багатьма металами та їх оксидами, утворюючи бори́ди та чадний газ. Алюміній та кремній формують сполуки заміщення з карбідом бору. Дрібнодисперсні порошки карбіду бору повільно окислюються на вологому повітрі, утворюючи B_2O_3 або H_3BO_3 . Окислення гарячепресованих зразків у кисні починається при 600 °С і призводить до утворення тонкої прозорої плівки з B_2O_3 . Якщо температура вище 1200 °С, то відбувається інтенсивне окиснення карбіду бору [2].

Карбід бору є високотемпературним напівпровідником р-типу у всій області гомогенності. Його властивості помітно змінюються залежно як від вмісту домішок, а й від способу отримання, термічної обробки та відхилення складу від стехіометрії [2].

Таблиця 1.1

Фізичні властивості карбіду бора B_4C [2]

Густина, кг/м ³	2,52
Теплота утворення, $\theta \cdot 10^{-3}$, Дж/моль	576,00
Температура плавлення, °С	2350
Теплоємність при 20 °С, Дж/моль·град.	28,890
Коефіцієнт термічного розширення при 20-1000 °С, $\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹	4,50
Теплопровідність при 20 °С, Вт/м град.	121,42
Питомий електроопір, мкОм·см	10 ⁶

Далі наведено фізико-хімічні властивості карбіду бору. Основу структури карбіду бору, як і бору, становить ікосаедр. У цій структурі кожен атом бору пов'язаний із шістьма атомами, утворюючи шість зв'язків за наявності лише трьох валентних електронів $2s2p^2$ [2].

Атоми вуглецю в карбіді бору знаходяться у різних валентних станах. Центральний атом на тригональній осі ромбоедра знаходиться в стані sp - гібридизації, де один s - електрон поєднується з одним p -електроном, а інший s - електрон – з іншим p - електроном. В результаті утворюються дві гібридні електронні хмари у вигляді двох гантелей, витягнутих уздовж однієї осі. Довжина зв'язку центрального атома вуглецю з периферійними атомами становить 0,137 нм, що близько до довжини подвійних зв'язків $C = C$ в етилені (0,1337 нм) та алені (0,1309 нм), що підтверджує утворення подвійних зв'язків $C = C = C$ [2].

Довжина зв'язків між атомами вуглецю залежить від їхньої кратності. Наприклад, довжина одинарного зв'язку $C - C$ становить 0,1544 нм (алмаз) та 0,1543 нм (етан), а потрійного зв'язку $C \equiv C$ – 0,1204 нм (ацетилен) та 0,1207 нм (пропін). Це впливає і на міцність хімічних зв'язків [3].

Периферійні атоми вуглецю на тригональній осі ромбоедра перебувають у стані sp^2 - гібридизації, утворюючи три рівноцінні зв'язки з атомами бору, що також перебувають у sp^2 - гібридизації. Четвертий електрон формує подвійний зв'язок із центральним атомом вуглецю. Цей зв'язок відповідає міжатомній відстані, аналогічній подвійному зв'язку $C = C$ sp^3 - гібридизації, але трохи слабше, так як довжина зв'язку становить 0,137 нм, що більше, ніж в етилені та алені. Це зумовлено тим, що периферійний атом вуглецю утворює три зв'язку з атомами бору, залишаючи один електрон для подвійного зв'язку $C = C$. Таким чином, атом вуглецю формує чотири зв'язки, як в алмазі, але три з них слабші, а один – сильніший. Міцність хімічного зв'язку в карбіді бору можна розраховувати, як і в ковалентних кристалах з тетраедричними зв'язками, конструюючи відповідним чином гібридизовані стани [5].

Зазвичай кристал із ковалентним зв'язком стійкий, якщо на кожний зв'язок припадає два електрони, оскільки зв'язувальні орбіталі будуть повністю заповнені. За наявності менше двох електронів на зв'язок енергія мала (або ступінь іонності велика), і кристал стає нестійким. Однак існують стійкі структури з електронним дефіцитом, утворені киснем і бором, які з двома та трьома електронами на зовнішній оболонці формують складні кристали, де частина атомів має сусідів із тетраедричною конфігурацією (B_4Si , B_4C , SiO_2) [2].

Всі сполуки бору, крім характерних електронних структур і кристалічних особливостей, мають здатність сильно поглинати нейтрони (ізоотоп B^{10} і меншою мірою природна суміш ізоотопів). Це зумовлює використання сполук бору в регулюючих стрижнях реакторів та для біологічного захисту від нейтронного випромінювання. У цьому відношенні особливо важливими є карбід і нітрид бору, а також деякі бори́ди металів [5].

Далі розглянемо сфери застосування карбіду бора. Основні галузі застосування карбіду бору охоплюють виробництво абразивних і ріжучих матеріалів, атомну енергетику (як матеріал для стрижнів реакторів), а також виготовлення легкої броні. Крім того, карбід бору використовується як термоізоляційний так і електроізоляційний матеріал і в мікроелектроніці [1, 2].

Головне промислове застосування карбіду бору пов'язане з його використанням як абразивний матеріал для обробки твердих матеріалів, таких як тверді сплави та кераміка. Високотверді та зносостійкі вироби з карбіду бору застосовуються для виготовлення інструментів, таких як сопла піскоструминних апаратів, шліфувальні круги та індентори для вимірювання твердості [6].

Карбід бору також використовується для легкої протипульної броні в бронежилетах і для захисту військової техніки, а також при виробництві калібраторів складної форми [7].

У ядерній техніці карбід бору служить поглиначем нейтронів, що широко застосовуються в ядерних реакторах завдяки високому вмісту бору,

хімічної інертності та жаростійкості. Поглинання нейтронів відбувається за рахунок ізотопу B^{10} , який становить 19,8% у природному борі. Для використання у ядерних реакторах природний бір іноді збагачують до 90%. Карбід бору використовується у водоохолоджуваних реакторах і реакторах на швидких нейтронах як контрольні стрижні, для нейтронного захисту і у вигляді поглиначів нейтронів, що витрачаються [8].

У хімічній промисловості активовані фторидами або іншими галогенідами порошки карбіду бору застосовуються для дифузійного борування сталей. Це створює тонкий шар Fe_2B (10-200 мкм) з високою твердістю та зносостійкістю. Іноді утворюється тендітний двофазний шар бориду заліза ($FeB-Fe_2B$). Мета борування полягає в отриманні монофазного Fe_2B [2].

В електротехніці карбід бору використовується як високотемпературний напівпровідник. Він цікавий для створення електродів термопар та термоелектричних генераторів, особливо для роботи при високих температурах в агресивних середовищах, де руйнуються металеві електроди [5].

1.2 Методи отримання мікро- та нанопорошків

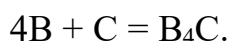
Як відомо, такі властивості як дисперсність, чистота та ін. суттєво впливають на остоточні властивості самого матеріалу який отримується. Тому доцільно розглянути більш детально властивості порошків та методи їх отримання. Основні методи отримання мікро- та нанопорошків можна поділити на механічні, фізико-хімічні, фізичні та хімічні методи.

Механічний метод отримання порошків, можна віднести до класичного та найпершого з усіх вищеперелічених. Суть метода дуже проста та надійна – сировина подрібнюється млином. Існують млини різного типу – шарові, планетарні, центрифуговані, вібраційні та ін. Цим методом можна отримати нанопоршки для виготовлення різних матеріалів, зокрема керамік, що

безумовно важливо в цій роботі. Такий метод досі використовується для отримання порошків багатьох матеріалів, через його простоту та можливості подрібнення різних матеріалів [9].

За прикладом деяких сучасних робіт роздивимось інші методи отримання мікро- та нанопорошків. Дуже яскравим прикладом фізико-хімічного методу є синтез карбіду бору з елементів.

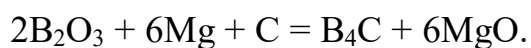
Такий синтез відбувається за наступною реакцією:



Оскільки реагенти та продукт синтезу тугоплавкі, реакція протікає у твердій фазі, що уповільнює процес, незважаючи на його екзотермічність у всьому температурному інтервалі [2]. Дослідження показують, що карбід бору утворюється переважно за рахунок дифузії бору в вуглець, хоча спостерігається зворотна дифузія вуглецю в бор. Коефіцієнт дифузії бору у вуглець дуже малий, тому часто замість графіту використовують активнішу лампову сажу [10].

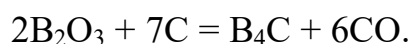
Приклад синтезу з елементів описаний [11], де джерелом бору є диборид магнію (MgB_2), а вуглецю – багатошарові вуглецеві нанотрубки. Процес проводиться при температурі 1150 °C у вакуумі протягом 3 годин. При цій температурі диборид магнію розкладається, вивільняючи активний бор, який реагує з вуглецем, утворюючи карбід бору з частинками менше 100 нм. Продукти реакції піддаються кислотній обробки для видалення домішок ($\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ і B_2O_3), потім центрифугуються, фільтруються під вакуумом і сушаться.

Один з найпоширеніших методів синтезу карбіду бору – магнійтермічне відновлення оксиду бору магнієм у присутності вуглецю:



При ретельному змішуванні оксиду бору з сажею та порошком магнію утворюються активні комплекси, які при нагріванні вступають у реакцію. Пари магнію відновлюють розплавлений оксид бору до бору, який реагує з вуглецем, утворюючи карбід бору. Висока швидкість реакції зумовлена відмінним контактом між розплавом оксиду бору та парами магнію, а також високою термічністю процесу (3870 кДж/кг). Карбід бору, що утворюється, відокремлюється від інших частинок тугоплавкими прошарками з оксиду магнію, що запобігає конгломерації і забезпечує високу дисперсність (розмір частинок 0,5-5,0 мкм). Недоліками методу є необхідність кислотної обробки, складність процесу у промислових масштабах, невисока продуктивність та вибухонебезпечність через високу термічність та низьку температуру кипіння магнію [11].

До фізичного метода можна віднести відновлення оксиду бору вуглецем або карботермічний метод. Відновлення оксиду бору вуглецем проходить за наступною сумарною реакцією:



Термодинамічна температура початку відновлення становить 1570°C при тиску CO 0,1 МПа, але на практиці через значну ендотермічність (1832 кДж/моль B₄C) процес проходить при 1900 – 2500 °C. При температурі вище 1000 °C у газовій фазі присутні переважно молекули B₂O₂ і BO. Процес відбувається шляхом перенесення парів нижчих оксидів бору на поверхню вуглецевого відновника з подальшим відновленням до карбіду бору. Використання високих температур призводить до плавлення та розкладання карбіду, випаровування бору та збагачення продукту вуглецем, що погіршує якість карбіду. Тому продукт після сортування та подрібнення піддають трудомісткій операції відмивання від вільного вуглецю та домішок [4].

У роботі [13] борна кислота і D(-) манітол використовувалися як вихідні матеріали. Суміш розчиняли у дистильованій воді, сушили у вакуумі при

100 °C, розкладали при 300-500 °C синтезували при 1100 – 1300 °C в аргоновому середовищі. Розмір отриманих частинок становив 0,8 мкм.

Плазмохімічний метод (отримання з газової фази) дозволяє отримувати карбід бору як тонкодисперсного порошку [9]. Синтез здійснюється з хлориду бору та метану у високочастотній аргонowodородній плазмі. Перевагами методу є простота, висока стабільність дозування хлориду бору та ефективна дисоціація при високих температурах. Недоліками є токсичність хлориду бору, необхідність очищення газів, що відходять від сполук хлору і значна витрата водню. Отриманий карбід бору має розміри частинок 0,027–0,030 мкм, вихід цільового продукту досягає 93 %.

Також карбід бору одержують із сумішей оксиду бору або тетраборату натрію з вуглецем у дузі високої інтенсивності. Продукти синтезу є тонким порошком (розмір частинок 10-50 мкм), що осідає на стінках реактора [8].

В роботі [14] наведено зведену таблицю, яка наявно ілюструє всі недоліки та переваги методів отримання порошку карбіду бора різними технологічними маршрутами. Також, як приклад сучасних методів можна навести метод, який має назву швидкий синтез тонкодисперсних порошків карбіду бору за допомогою методу синтезу електромагнітної індукції [15]. Порошки B_4C були успішно синтезовані методом високої швидкості нагріву, високої температури та короткочасного EMIS. Чистота фази та кристалічність були оптимізовані зміною умов етапу після нагрівання. Порошки, синтезовані з додатковим нагріванням при 1950 °C протягом 3 хвилин, показали однофазний склад без графіту, однорідний розмір частинок приблизно 1,6 мкм і високу температуру початку окислення 584 °C. Це перевищує температуру початку окислення комерційних порошків B_4C більш ніж на 100 °C. Як вказують автори методу, він виявився перспективним підходом для виробництва фазово чистих дрібних порошків B_4C , придатних як кандидати для передових технологічних застосувань.

Таблиця 1.2

Порівняння методів отримання порошку B_4C [14]

Метод виробництва	Джерело бора	Джерело вуглецю	Переваги	Недоліки
Карботермічне відновлення	B_2O_3	Нафтовий кокс, графіт, активоване вугілля	Просте обладнання	Висока вільного вуглецю, велика втрата бору, нерівномірне нагрівання, необхідність додаткового подрібнення, забруднення під час подрібнювання
Синтез з елементів	Бор	Вуглець	Без втрати бору, високий контроль чистоти та вмісту вуглецю	Висока вартість вхідного матеріалу
Магнійтермічне відновлення	B_2O_3	Нафтовий кокс, графіт, активоване вугілля	Отримуються дрібні порошки	Легко забруднюється залишками магнію, висока вартість магнію
Отримання з газової фази	BCl_3 , BBr_3 , BI_3 , B_6H_6 , B_2O_3	CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , CCl_4	Висока чистота B_4C , високий ступінь кристалічності, висока термостабільність майже миттєві швидкості нагрівання та охолодження, короткий рівномірний час реакції, утворює B_4C субмікрономірного розміру, підходить для тонких плівок та волокон	Дорогий процес, не підходить для великомасштабного виробництва, важко виробляти порошок B_4C , що придатний для ущільнення

1.3 Методи консолідації карбіду бору без тиску

У роботі [16] повідомляється про обробку карбіду бору шляхом спікання порошку без тиску з добавками та без них для отримання щільних таблеток для використання в якості поглинача нейтронів у реакторах на швидких розмножувачах. Досліджено вплив розміру частинок і температури спікання на густину і мікроструктуру. Спікання без тиску порошку карбіду бору (0,5 мкм) при 2375 °С призвело до формування кераміки з 93 % теоретичної густини. Було встановлено, що додавання діоксиду цирконію сприяє зниженню температури спікання. Типовий зразок із додаванням 5 мас.% діоксиду цирконію, спечений при 2275 °С, отримав густину 93% $\rho_{\text{теор}}$ і значення мікротвердості 32 ГПа [16].

Як відмічалось раніше, карбід бору представляє інтерес для захисту особового складу, бронетехніки та літальних апаратів завдяки поєднанню надзвичайної твердості та низької щільності [17]. Однак важко використовувати ці властивості в багатьох сферах застосування через проблеми, пов'язані з формуванням майже сітчастої форми B_4C , у поєднанні з його низькою властивістю спікатись без застосування зовнішнього тиску. Авторами роботи [17] були розроблені водні суспензії B_4C з високим навантаженням (51 об.%), які були сформовані під тиском при кімнатній температурі з подальшим спіканням без тиску до 2075 °С. Три різні добавки для спікання (Y_2O_3 , Al, Al_2O_3) використовувалися для сприяння процесу ущільнення. Деталі B_4C спікалися до високої щільності (97,7 % відносної щільності) і високих значень твердості (до 3200 за Віккерсом). Міцність зразків на вигин обмежувалася висмикуванням зерна під час полірування розтягувальної поверхні; міцність корелювала з максимальним дефектом висмикування зерна, виміряним на перетині поверхні розтягування та поверхні руйнування ($R_2 > 0,98$). Надійні характеристики суспензій B_4C і їх результуюча густина і твердість демонструють процес лиття під тиском при

кімнатній температурі як життєздатну альтернативу для недорогого майже чистого формування компонентів B_4C .

У дослідженнях [18 - 23] розглядаються реакції, що відбуваються від кімнатної температури до 2180 °C під час нагрівання під аргоном сумішей B_4C і оксидів металів, а також властивості керамічних композитів, отриманих цими реакціями. Катіони досліджуваних оксидів належали до груп перехідних металів і лантановидів. Суміші проходили твердофазні реакції в діапазоні між 1100 і 1900 °C. Результатом цих реакцій були композити, в яких бориди металів і B_4C є основними фазами. Суміші карбіду бору/бориду(ів) металу, отримані в результаті цих реакцій, продемонстрували здатність до спікання значно вищу, ніж у чистого карбіду бору. Поліпшення здатності до спікання було пропорційним вмісту оксиду у вихідній суміші до верхньої межі. Композити типу B_4C /борид(и) з об'ємною щільністю $\geq 97\%$ теоретичної густини можуть бути виготовлені для певних композицій шляхом нагрівання без тиску при 2180 °C і більше. Керамічні деталі, виготовлені в цих умовах, характеризуються показниками міцності та твердості, близькими до тих, що визначені для чистого карбіду бору H_v 27-32.

1.4 Методи отримання карбіду бору під тиском

Для даної роботи важливо вивчити та проаналізувати існуючі методи отримання карбіду бору. Обраний метод кардинально впливає як на властивості отриманого зразка так і на складність виробництва, що показує доцільність використання отриманих даних у різних галузях.

Основною проблемою отримання карбіду бору це його ковалентний характер, що вимагає високої температури спікання (понад 2300 – 2400 K) [3].

Можна відокремити ряд методів, що використовуються при виробництві об'ємних матеріалів з порошків карбіду бору:

1. Реакційне спікання. Цей метод застосовується для виготовлення броньової кераміки. Процес включає змішування карбідів з вуглецевими

компонентами і сполучним, формування, сушіння, полімеризацію та просочення заготовок парами та розплавом кремнію. В результаті утворюються карбіди $B_{12}(B, C, Si)$ навколо зерен карбиду бору, створюючи структуру "ядро-оболонка". Кінцева структура складається з B_4C , $B_{12}(B, C, Si)$, SiC та кремнію, в яких розчинені бор та вуглець. Співвідношення та форми цих фаз регулюються вихідним складом та технологією процесу [24].

2. Рідкофазне спікання використовується для отримання керамічних матеріалів з оксидними активуючими добавками (оксиди алюмінію, ітрію та магнію). Ці матеріали застосовуються в елементах броні та вузлах тертя при високих температурах та агресивних середовищах [25].

3. Гаряче пресування. Воно широко використовується для формування порошкових матеріалів, таких як діоксид цирконію. Вироби, одержані цим методом, не вимагають подальшої механічної обробки [26].

4. Спарк-плазмове спікання (SPS) – це модифікація гарячого пресування, при якій електричний струм пропускається через прес-форму та заготівлю. Швидке нагрівання та короткий робочий цикл пригнічують зростання зерна, створюючи матеріали з новими властивостями та композиціями, включаючи субмікронні та наномасштабні зерна. Метод електроімпульсного плазмового спікання (ЕІПС) зазвичай включає використання графітової прес-форми, в яку завантажуються порошкова сировина. На прес-форму впливають вертикальним механічним тиском (20-100 МПа) та електричним імпульсним струмом низької напруги (4-20 В) та високої сили (0.5-40 кА) [27].

5. Електророзрядне спікання – це метод, що засновано на пропусканні електричного струму через порошок, що спікається, з додатком зовнішнього тиску, що створює плазму і активує процес спікання. Температура та тривалість процесу значно нижчі, ніж при гарячому пресуванні [28].

Метод електророзрядного спікання набув широкого поширення. У ньому використовуються карбідні нано- та мікропорошки, а також порошки, синтезовані в процесі виготовлення зразків. Цей метод заснований на пропусканні електричного струму через порошок, що спікається, під

зовнішнім тиском. У умовах виникає плазма, активує процес спікання. Температура та тривалість електророзрядного спікання значно нижчі, ніж при гарячому пресуванні [28].

Аналітичний огляд літератури показав актуальність подальших досліджень щодо отримання карбіду бору з нанопорошків з високими механічними властивостями. Спікання нанопорошків карбіду бору з різними домішками без тиску по більшості критеріїв не приводить до високих механічних властивостей. Гаряче пресування з непрямым нагрівом подовжує час випалу до години і більше. Отримані характеристики керамік невисокі. Іскрові плазмові методи спікання під тиском застосовують складне і вартісне обладнання. Ефективність застосування невисока. При електророзрядному спіканні поки отримуються до 95-98 % густини, що не достатньо для високих значень властивостей. Навпаки, при електроконсолідації можливо досягнути швидкості нагріву до 1500 °C/хвил. та тиску до 75 МПа. І вартість цього обладнання значно менше, а ефективність використання значно вище. Тому у роботі було обрано метод електроконсолідації для виготовлення зразків з карбіду бору.

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Матеріали, методики, обладнання

Для виготовлення консолідованих зразків у роботі використовувались нанопорошки карбіду бора з розмірами 20-50 нм виробництва КНР. Для деагломерації та активації нанопорошки попередньо оброблялись ультразвуком з частотою 20 кГц та потужністю 150 Вт у дистильованій воді загальним часом 2 години (8 × 15 хвилин). Перерви у обробці викликані значним нагрівом води. Час ультразвукової обробки був визначений після ознайомлення з літературними даними і паралельно контролювався час осадження порошку в рідині. Після 1,5 годин обробки час осадження порошку практично не змінювався. Проміжною операцією у підготовці порошку карбіду бору була сушка протягом 4 годин при 80 °С у скляній чашці. Активація порошку проводилась у планетарному млині Pulverisette 7 premium line протягом 20 хвилин.

Порошок карбіду бору вагою 1,4 г попередньо пресувався у сталевій пресформі діаметром 11,4 мм. Внутрішні стінки пресформи і поверхні пуансонів були покриті фольгою терморозширеного графіту товщиною 0,15 мм. Подібна процедура дозволяє використовувати графітову форму і пуансони протягом 50-70 процесів електроконсолідації. На рис. 2.1 представлено фото зразка карбіду бора після холодного пресування.

Пресовки порошку разом з оболонкою з ТРГ закладались у графітову матрицю з внутрішнім діаметром 11,8 мм. Графітова форма виконана з дрібнокристалічного графітового матеріалу густиною 1,85 г/см³. Застосування цього графіту дозволяє експлуатацію пресформи при навантаженнях до 85 МПа без охоронного циліндру з вуглецевих композитів.

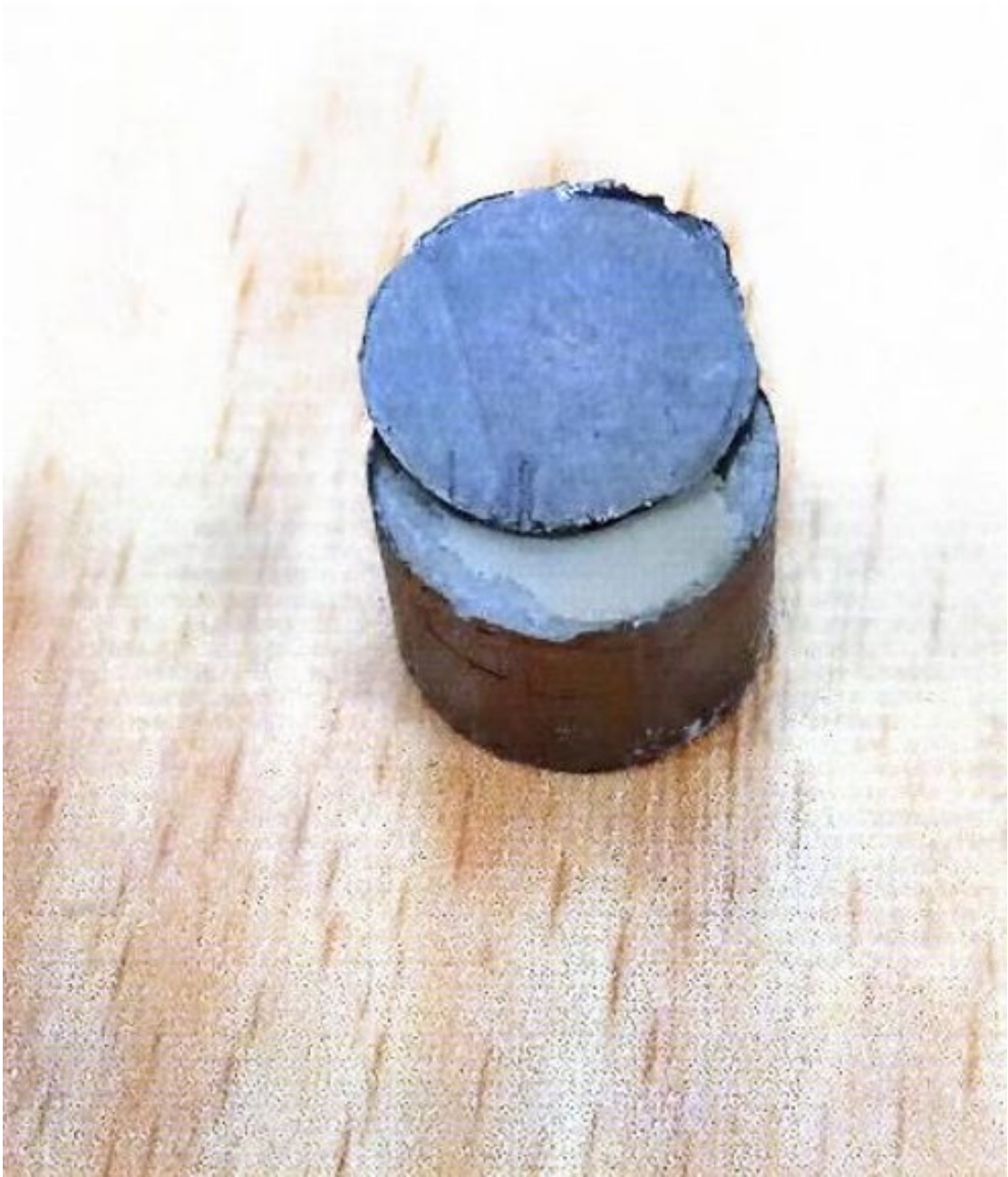


Рисунок 2.1 – Зразок карбіду бору з оболонкою із терморозширеного графіту після холодного пресування

Форма зі зразком і пуансонами розміщувалась між верхнім і нижнім графітовими струмопідводами (рис. 2.2), які контактують з мідними водоохолоджуваними струмопідводами.



Рисунок 2.2 – Графітова форма з пуансонами та струмопідводами

Ця збірка піддається стисненню від пневмоциліндру зусиллям до 2500 кг, який регулюється тиском повітря з пневмосистеми за допомогою комплексу автоматики FESTO. Напруга живлення струмопідводів регулюється як у ручному режимі, так і в автоматичному (терморегулювання). Напруга змінюється від 0 до 10 В, а струм – від 0 до 3200 А. Максимальна випробувана потужність установки електроконсолідації – 32 кВт для пресформи діаметром 55 мм при температурі 2000 °С. Графітова збірка з мідними водоохолоджуваними струмопідводами та графітовою теплоізоляцією розміщувалась у вакуумній установці діаметром 250 мм (рис. 2.3).

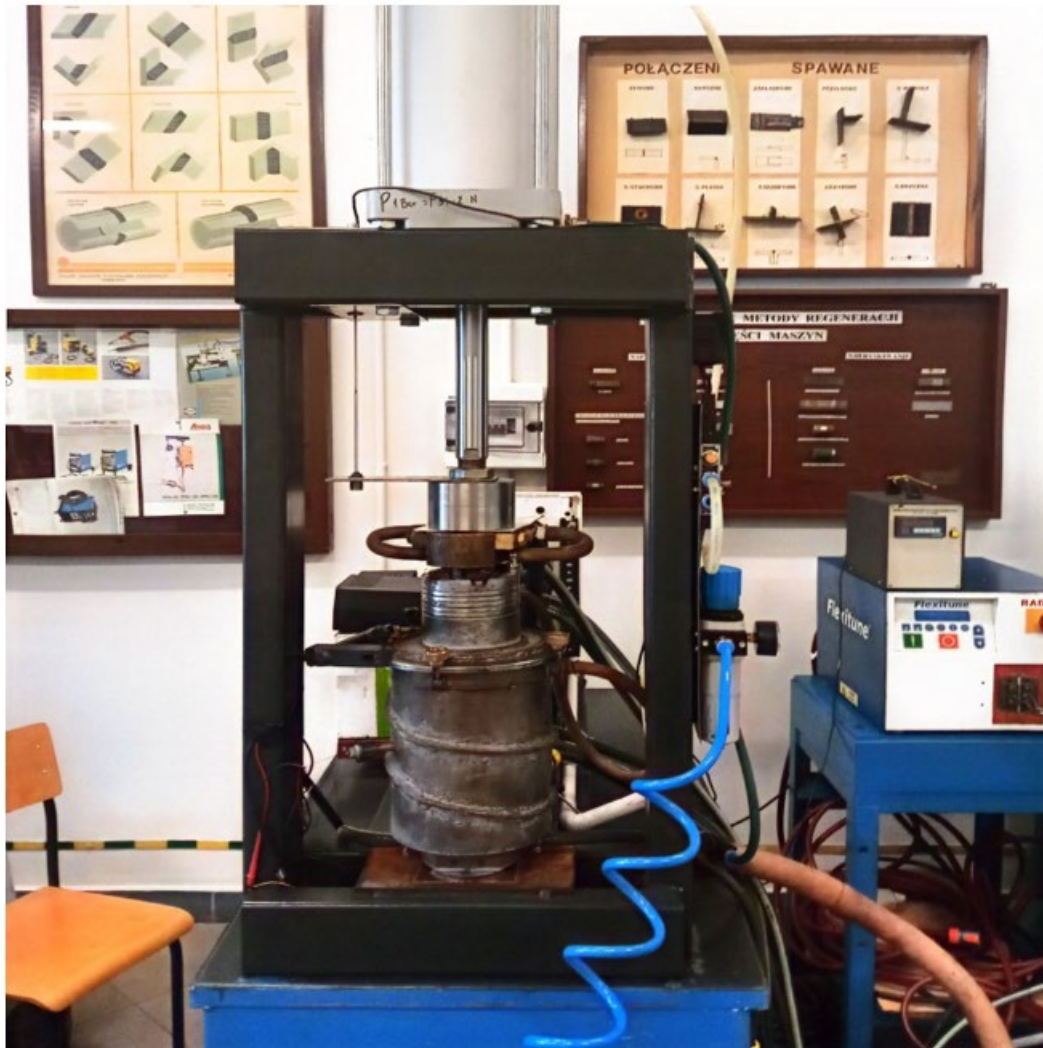


Рисунок 2.3 – Установка електроконсолідації

Процес електроконсолідації проводився у вакуумі за залишкового тиску повітря 1-2 Па при різних часових витримках. Спикання спочатку проводиться при мінімальному тиску 20 МПа, коли через збірку починає проходити струм, до досягання температури 1000 °С. При цій температурі більшість адсорбованих на поверхні порошку газів видаляються через поруваті канали зразка. Після досягнення температури 1000 °С тиск підвищується до 45 МПа. Напруга при цьому не змінюється і складає до 6 В, а струм підвищується з 800 до 1200 А. Потужність при цьому складає до 7,2 кВт. За 6 хвилин в середньому температура пресформи зростає до 2000 °С. Швидкість набору температури

складає 300-350 градусів/хвилину. Після досягнення 2000 °C напруга живлення знижується до 4,2 В і температура підтримується автоматично протягом необхідного часу. Після завершення часу спікання напруга живлення вимикається і охолодження відбувається протягом 20-30 хвилин. Під час процесу електроконсолідації та охолодження проводилась фіксація лінійного розміру графітової збірки зі зразком за допомогою спеціального обладнання. Тиск знижується тільки при повному охолодженні.

Зразки матеріалів досліджували на сканувальному електронному мікроскопі Tescan Vega 3 SBH EP. Мікроструктурні дослідження проводили при напрузі 30 кВ у режимі зворотно розсіяних електронів (BSE) і вторинних електронів (SE) при різному збільшенні. Хімічний склад визначали методом картування при прискорювальній напрузі 30 кВ, точкового аналізу та сканування по поверхні зразка площею поверхні 0,09 – 0,25 мм². Енергодисперсійний спектрометр Bruker Quantax 610M, встановлений на сканувальному електронному мікроскопі Tescan Vega 3 SBH EP, дозволяє детектувати елементи від В до Am. Твердість за Віккерсом H_V (при навантаженні 150 Н) вимірювали на цифровому мікротвердомірі Matsuzawa MXT70. Індентування відбитка піраміди досліджували на оптичному мікроскопі Carl Zeiss NU-2E при 750-кратному збільшенні. Тріщиностійкість K_{1c} визначали методом Еванса-Чарльза за довжиною радіальних тріщин від кутів відбитку індентора Віккерса. Розрахунки відносної зносостійкості проводили з використанням результатів досліджень [29] зносостійкості керамічних матеріалів від значень твердості та тріщиностійкості, а саме за формулою:

$$S = H_v^{0,5} \cdot K_{1c}^{0,75},$$

де S – зносостійкість, H_v – твердість, K_{1c} – тріщиностійкість.

У останні роки піддаються сумніву результати обчислень коефіцієнтів тріщиностійкості при вдавлюванні піраміди Віккерса у матеріали через деякі їх

розбіжності зі значеннями, отриманими іншими методами. Але розрахована зносостійкість матеріалів, отримана за допомогою цієї формули, може допомагати у виборі кращих за механічними характеристиками керамік у пошукових роботах, у порівняльному аналізі результатів і т. д., що може значно прискорити проведення досліджень.



Рисунок 2.4 – Сканувальний електронний мікроскоп Tescan Vega3

2.2 Отриманні результати та обговорення

Для досягнення мети і виконання поставлених завдань роботи були проведені попередні спікання чистих нанопорошків карбіду бору при температурах від 1600 до 2000 °C при тисках від 20 до 45 МПа та часом витримки 10 хвилин. Спечені при 1600 – 1900 °C та тисках 20 і 45 МПа зразки мали поруватість у межах 4 – 16 % і тому механічні властивості спечених зразків не досліджувались. Подібні результати поруватості керамік, отриманих з нанопорошків карбіду бору були досить неочікувані. Зважаючи на літературні дані, при електроконсолідації очікувалось повне ущільнення

кераміки з карбіду бору при температурах 1800 – 1900 °С. У подальшій роботі було обрано температуру спікання 2000 °С при різних часах витримки 2, 5 та 10 хвилин. На рисунках 2.5 та 2.6 наведено структури карбіду бору, отримані спіканням протягом 5 і 10 хвили, рис. 2.5 і рис. 2.6 відповідно.

Структури отриманих зразків представлені округлими зернами 200 – 500 нм і поодинокими довгастими порами 500 – 1000 нм (рис. 2.7). Хімічний склад карбіду бору відповідає стехіометрії сполуки B_4C з незначними домішками заліза, алюмінію, кремнію та кисню. Вміст кисню зменшується від 3,77 до 1,24 ваг.% при збільшенні часу спікання з 5 до 10 хвилин.

Application Note



Spectrum 2049

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
B	5	31796	73.55	73.55	77.81	9.05	12.30
C	6	8742	19.49	19.49	18.56	2.83	14.50
O	8	4885	3.77	3.77	2.70	0.62	16.55
Al	13	986	0.44	0.44	0.19	0.06	13.17
Si	14	899	0.88	0.88	0.36	0.09	10.44
Fe	26	1522	1.87	1.87	0.38	0.44	23.43
Sum			100.00	100.00	100.00		

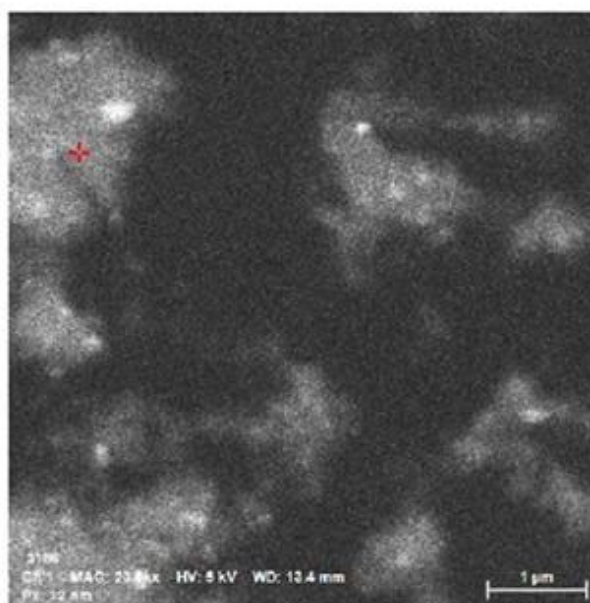


Рисунок 2.5 – Хімічний склад кераміки, спеченої 2000 °С, 5 хвилин

Application Note



Spectrum 2051

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
B	5	35861	77.84	77.84	80.70	9.47	12.16
C	6	8342	19.24	19.24	17.95	2.81	14.58
O	8	1604	1.24	1.24	0.87	0.28	22.68
Al	13	418	0.17	0.17	0.07	0.04	24.92
Si	14	578	0.53	0.53	0.21	0.07	13.64
Fe	26	806	0.97	0.97	0.20	0.29	29.52
Sum			100.00	100.00	100.00		

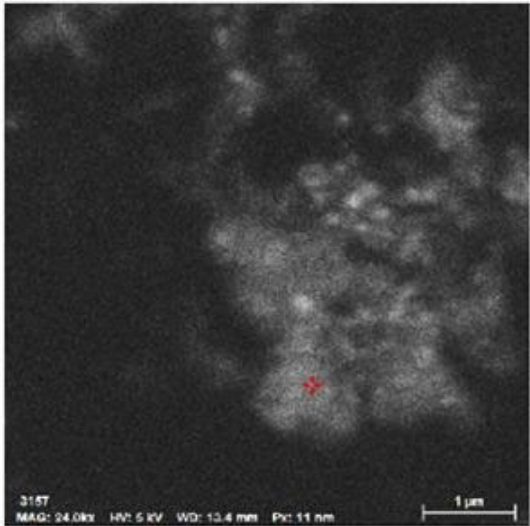


Рисунок 2.6 – Хімічний склад кераміки, спеченої 2000 °С, 10 хвилин

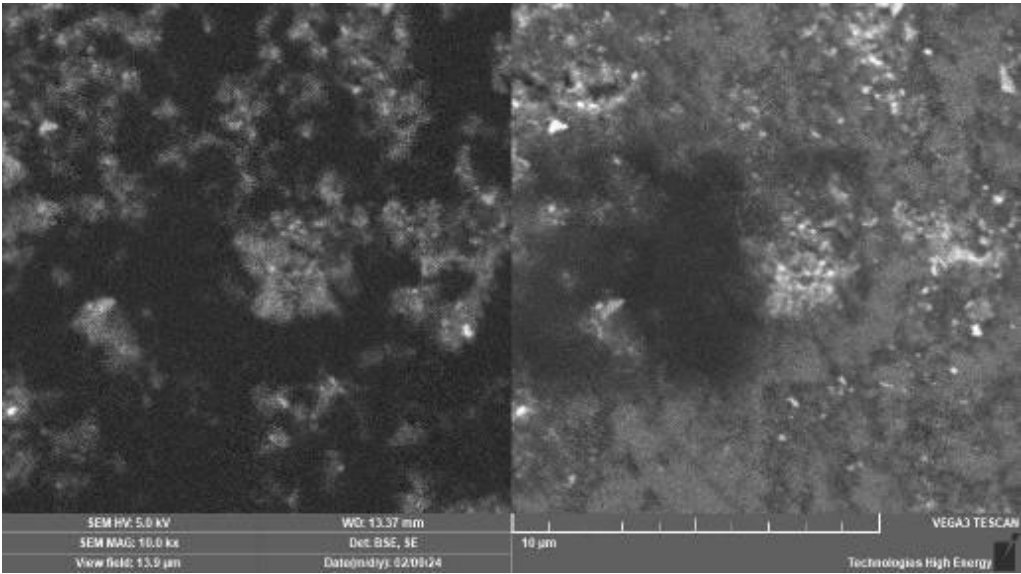


Рисунок 2.7 – Структура карбіду бору після спікання 2000 °С, 10 хвилин

Механічні властивості керамік представлені у таблиці 2.1. Зразки 1-3 досліджували у цій роботі, 4-8 властивості різних керамік з найкращими механічними властивостями з карбіду бору із домішками, отриманих різними методами гарячого пресування у тому числі в умовах надвисокого тиску та представлених в науковій літературі.

Таблиця 2.1

Механічні властивості керамік

Час, хв.	H_v	K_{IC}	S
2	32,1	5,2	19,51
5	35,2	5,4	21,01
10	36,1	5,3	20,98
Посилання	Результати інших досліджень		
[20]	33,1	3,82	15,78
[23]	38,0	3,87	17,1
[19]	34,8	4,92	19,49
[26]	34,3	6,0	22,45
[27]	32,8	8,21	27,78

Досліджувані зразки мають досить близькі значення механічних властивостей, особливо для зразків спечених протягом 5 і 10 хвилин. Зносостійкості цих зразків теж приблизно однакові і відносно високі. При порівнянні зносостійкості отриманих керамік і найкращих матеріалів, отриманих іншими авторами, можна зазначити, що застосування порошків карбіду бору нанорозмірної фракції було виправданим. Спікання методом електроконсолідації нанопорошків дозволило отримати карбід бору з високими механічними властивостями при менших температурах і часах витримки ніж більшість досліджуваних керамік подібного складу. Для широкого застосування нанопорошків карбіду бору і керамік на їх основі треба розробити технології їхнього випуску. На даний момент ще не випускаються порошки необхідної якості і в достатній кількості, а отже порошки мають зараз

високу вартість. Можливо також застосувати полідисперсні суміші порошків з різними розмірами зерен, в тому числі і з нанорозмірами, яких може бути 5 – 30 ваг.% від загального складу для зниження вартості суміші.

Окрім розміру нанопорошків важливо також вживати заходів для встановлення складу домішок у карбіді бору (заліза, алюмінію, кремнію та кисню), а також тримати порошки у спеціальних контейнерах не дозволяючи їм довго контактувати з повітрям і вологою. При цьому кисень вважається дуже шкідливою домішкою, бо він зв'язується з бором у вигляді оксиду бору, або борної кислоти і поліпшує спікання зерен, але дуже негативно впливає на механічні властивості кераміки.

Для боротьби з киснем у порошках і кераміках необхідно вводити попередньо розраховану кількість вуглецю, або інші більш активні нестехіометричні оксиди елементів, які пов'яжуть кисень у хімічні сполуки, а бор вступить у реакцію з вуглецем формуючи вторинні зерна карбиду бору.

Аналізуючи механічні властивості у таблиці 1, можна помітити, що тільки для зразків №7 та №8 значення параметрів зносостійкості та тріщиностійкості вищі за досліджувані у цій роботі. Але ці кераміки були отримані гарячим пресуванням порошків при надвисокому тиску, що, зрозуміло, не може бути широко застосовано при масштабуванні виробництва через високі витрати.

Підвищити механічні властивості консолідованих керамік можливо через зменшення кінцевих розмірів зерен карбиду бору до 100 нм і менше, як вказують більшість дослідників працюючих на даному напрямку матеріалознавства технічних керамік. Пригнічувати зростання зерен у процесі електроконсолідації можливо за рахунок додавання ефективних домішок, реактивних сумішей, які дають тверді сполуки боридів, карбідів, зменшення кількості шкідливих домішок та застосовуючи сучасні комбіновані методи спікання при високій швидкості спікання більше 1500°/хвил.

Особливо треба звернути увагу на підвищення тріщиностійкості керамік, бо ця характеристика вносить переважний вклад у підвищення

зносостійкості матеріалу. Так, значення тріщиностійкості K_{Ic} більше за 8 – 9 дає змогу використовувати кераміки у якості інструментів для обробки загартованих і зміцнених сталей та композиційних матеріалів у жорстких умовах різання з високими швидкостями.

ВИСНОВКИ

Аналіз відомостей з літературних джерел показав, що застосування нанопорошків карбіду бору при отриманні компактних керамік методом електроконсолідації є ефективним. Температура та тривалість спікання в середньому є меншими у порівнянні з аналогами, а механічні властивості спечених зразків – вищими. Зазначимо, що треба враховувати певні відмінності нанодисперсного карбіду бору від мікродисперсного, а саме - вищу питому поверхню та більшу хімічну активність. Підвищити механічні властивості можливо різними технологічними варіантами, які призводять до суттєвого зменшення вмісту кисню у міжзеренному просторі.

При порівнянні зносостійкості отриманих і розроблених іншими авторами керамік видно, що вагомішим є не показник твердості, а величина коефіцієнту тріщиностійкості. Цей показник можна покращити при використанні певних домішок, які підвищують пластичність кераміки навіть втративши при цьому незначну частку показника твердості.

Експериментальні дослідження показали, що для підвищення механічних характеристик у подальших дослідженнях необхідно застосувати безкисневий порошок карбіду бору, або використовувати порошки з добавками вуглецю та бору у якості реакційної суміші та іншими перспективними хімічними елементами і сполуками. Також необхідно застосувати швидкість зростання температури (до 1500 °С /хвил.) після досягання температури 1000 °С. Така технологія суттєво скоротить час знаходження карбіду бору при високих температурах, зменшить тривалість процесів збиральної рекристалізації та забезпечить формування матеріалу з зернами розміром до 100 нм, що, у свою чергу, призведе до реалізації кращих механічних властивостей кераміки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Du, X. Hot-pressing kinetics and densification mechanisms of boron carbide / X. Du, Z. Zhang, Y. Wang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 98, № 5. – P. 1400-1406.
2. Кислий П.С. Карбід бору/ П.С. Кислий, М.А. Кузнєцова. – Київ: Наукова думка, 1988.– 216 с.
3. Domnich V. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress / V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94. – P. 3605–3628.
4. Matkovich V.I. Boron and Refractory Borides / V.I. Matkovich. – New York: Springer, 1977. – 656 p.
5. Самсонов Г.В. Високотемпературні неметалічні термопари та наконечники/ Г.В. Самсонов, П.С. Кислий.– Київ: Наукова думка, 1965.–181 с.
6. Karabulut S. Influence of B₄C particle reinforcement on mechanical and machining properties of Al6061/B₄C composites./ S. Karabulut, H.C. Karakoca, R. Citak // Composites Part B: Engineering. –2016.– V. 101.– P. 87-98. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.07.006>.
7. Cramer CL, Elliott AM, Kiggans JO, Haberl B, Anderson DC. Processing of complex-shaped collimators made via binder jet additive manufacturing of B₄C and pressureless melt infiltration of Al. // Materials & Design. – 2019. – V. 180. –P. 107956. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107956>.
8. Арабея Б.Г. Поглинаючі матеріали для регулювання ядерних реакторів. Пер. з англ. / За ред. Б.Г. Арабея та В.В. Чекунова – М.: Атоміздат, 1965.– 450 с.
9. Введення в нанотехнології: текст лекцій / А.І. Грабченка, Л.І. Пупань, Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ. – Харків: НТУ «ХПІ», 2012. – 288 с.
10. Самсонов, Г.В. Класифікація карбідів. Збірник: Високотемпературні карбіди/ Г.В. Самсонов, Т.Я. Косолапова.– Київ: Наукова думка, 1975. – С. 5 – 13.

11. Chen, S. Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles / S. Chen, D.Z. Wang, J.Y. Huang, Z.F. Ren // *Applied Physics A Materials Science & Processing*.—2004.— V.79.— P. 1757-1759.
12. Самсонов, Г.В. Магнієтермічне отримання карбіду бору/Г.В. Самсонов // *Український хімічний журнал*.—1958.— т. XXIV, ст.6.— С. 659-664.
13. Kakiage, M. Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid–polyol product / M. Kakiage, Yu. Tominaga, I. Yanase, H. Kobayashi // *Powder Technology*.— 2012.— V. 221.— P.257–263.
14. Murray P. Low Temperature Synthesis of Boron Carbide Using a Polymer Precursor Powder Route/ P. Murray// *School of Metallurgy and Materials, MRes in the Science and Engineering of Materials*.— 2011.— 88 p.
15. Gubarevich A.V. Fast Synthesis of Fine Boron Carbide Powders Using Electromagnetic Induction Synthesis Method/ A.V. Gubarevich, K. Yoshida // *Powders*. — 2024.— 3.— P. 17–27. <https://doi.org/10.3390/powders3010002>.
16. Roy T.K. Pressureless sintering of boron carbide/ T.K. Roy, C. Subramanian, A.K. Suri // *Ceramics International*.— 2006.— V. 32.— P. 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.02.008>.
17. Mechanical properties of room-temperature injection molded, pressurelessly sintered boron carbide/ E.A. Weaver, B. T. Stegman, R. W. Trice, J. P. Youngblood // *Ceramics International*. — 2022.— V. 48(8). — P. 11588-11596.
18. Effect of TiB_2 nano-inclusions on the thermoelectric properties of boron rich boron carbide/ Ponnusamy, P., Feng, B., Martin, H. P. , Groen, P. Mater. // *Today Proc*.— 2018.— V. 5.— P. 10306–10315.
19. Wu, J. Effect of titanium diboride on the homogeneity of boron carbide ceramic by flash spark plasma sintering/ J. Wu, et al. // *Ceram. Int*. 2018.— V.44.— P. 15323–15330.
20. Li, X. Pressureless sintering of boron carbide with Cr_3C_2 as sintering additive/ Li, X. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc*. — 2014.— V.34.— P. 1073–1081.

21. Some physical properties of boron carbide with vanadium and chromium additions/ E. Marek, E. Dudnik, G. Makrenko, E. Remenyuk // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* – 1975.–V. 14.–p. 130–131.
22. Lee, C. H. Pressureless sintering and related reaction phenomena of Al_2O_3 – doped B_4C / C. H. Lee, C. H. Kim // *J. Mater. Sci.*– V. 27.– 1992.– p. 6335–6340.
23. Kim H.-W. Densification and Mechanical Properties of B_4C with Al_2O_3 as a Sintering Aid/ H.-W. Kim, Y. Koh, H-E. Kim // *J. Amer. Ceram. Soc.*– 2004.– Volume83, Issue11. p.–2863-2865. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01647.x>.
24. Reactive sintering process and thermoelectric properties of boron rich boron carbides/S. Roszeitis, B. Feng, H.-P. Martin, A. Michaelis// *Journal of the European Ceramic Society.*– 2014.– V. 34(2).– p. 327-336.
25. Enhanced thermal stability of pressureless liquid-phase sintered SiC ceramics via (Hf, Zr, Ta, Nb, Ti) B_2 addition/ Y. Liu, J.-J. Liang, W.-M. Guo, Ch. Chang, X.-M. Duan, De-Ch. Jia, H.-T. Lin // *Ceramics International.*– 2024.– V. 50(7), Part BP. – 12637-12644.
26. High-performance B_4C - YB_4 composites fabricated with Y_2O_3 additive via hot-pressing sintering/ L. Wang, S. Wang, P. Xing, M. Yang, H. Li, Y. Zhuang, X. Du // *Ceramics International.*– 2022.– V. 48(11).– p. -15647-15656. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.099>.
27. Toughening of super-hard ultra-fine grained B_4C densified by spark-plasma sintering via SiC addition/ B. M. Moshtaghioun, A. L. Ortiz, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez // *Journal of the European Ceramic Society.*– 2013.– V. 33(8).– p.1395-1401. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.018>.
28. Wire electrical discharge machining and microstructural analysis of hot-pressed boron carbide/ A. Pramanick, P. Pratim Dey, P. Kr. Das, N. P. Bhukhanwala// *Micron.*–2021.–V. 141.– p. 102991- 102999.
29. Майстренко А. Л. Прогнозування зносостійкості крихких матеріалів за твердістю та тріщиностійкістю/ А. Л. Майстренко, С. Н. Дуб // *Завод. лаб.*– 1991.– вип. 1.– С. 52–57.